VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

# LIANȚI MINERALI

## LIANȚI HIDRAULICI UNITARI

**Cimentul Portland**. Se obține prin arderea până la clincherizare (1450 $^0$C) a unui amestec de materii prime care conțin carbonat de calciu (calcar) şi argilă, sau a marnelor calcaroase de o anumită compoziție chimică, urmată de măcinarea fină a clincherului obținut cu un adaos de 3% -5% ghips, pentru reglarea timpului de priză.

Principalele materii prime folosite la fabricarea cimentului Portland sunt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1. Materii prime pentru fabricarea cimentului Portland**

| Roca | $CaCO_3$, % | Argila, % |
|---|---|---|
| Calcar | 95 – 100 | 5 – 0 |
| Calcar marnos | 90 – 95 | 10 – 5 |
| Marnă calcaroasă | 75 – 90 | 25 – 10 |
| Marnă | 40 – 75 | 60 – 25 |
| Marnă argiloasă | 20 – 40 | 80 – 60 |
| Argilă marnoasă | 5 – 20 | 95 – 80 |
| Argilă | 0 – 5 | 100– 95 |

Reacțiile chimice care au loc, în timpul arderii amestecului de calcar şi argilă, între oxizi componenți ai amestecului conduc la formarea următorilor componenți mineralogici: alitul ($C_3S$), belitul ($C_2S$), celitul I ($C_4AF$) şi celitul II ($C_3A$). Aceşti componenți sunt legați între ei prin intermediul unei cantități oarecare de fază sticloasă:

Alături de cei patru componenți mineralogici în cimentul Portland se mai găsesc: CaO şi MgO liberi. Aceşti oxizi, găsindu-se în stare supraarsă, provoacă expansiunea cimentului întărit. De aceea conținutul lor este limitat standarde.

Compoziția mineralogică a cimentului Portland este funcție de compoziția chimică a materiilor prime utilizate, de temperatura de ardere şi de viteza de răcire a clincherului, putând varia în limite foarte largi. În compoziția cimentului Portland predomină silicații de calciu şi anume:

**$\%C_3S + \%C_2S=75\%$**

**$\%C_3A + \% C_4AF=25\%$**

În cazul când $Al_2O_3$ din materia primă este insuficient, la ardere, în locul componentului $C_3A$ se formează $C_2F$, fiind valabilă relația:

**$\%C_2F+ \% C_4AF=25\%$**

Se deosebesc, în funcție de proporțiile componenților mineralogici din cimentul Portland, mai multe tipuri, denumite după componentul mineralogic care predomină în suma silicaților, respectiv în cea a aluminaților de calciu (fig. 1).

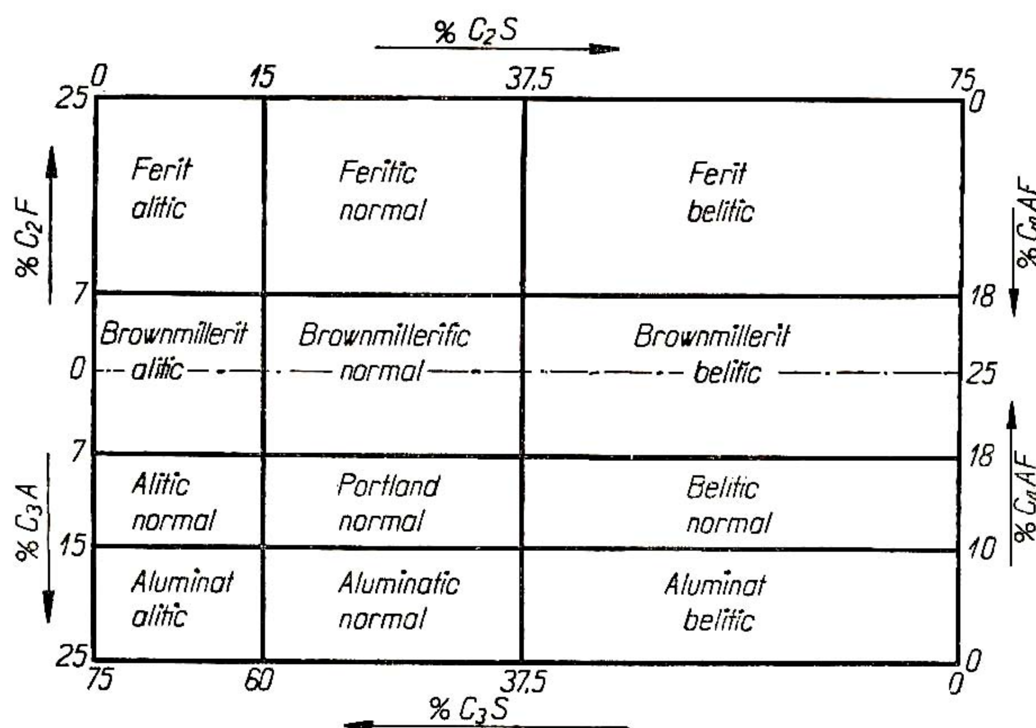



**Fig. 1. Clasificarea cimenturilor Portland în funcție de compoziția mineralogică**

**<u>Priza și întărirea cimentului Portland</u>**.

Cimentul Portland prin amestecarea cu apă, în anumite proporții, formează o pastă plastică având caracter coloidal, capabilă să aglomereze materiale granulare inerte (nisip, pietriș), care în timp își pierde plasticitatea și se întărește, transformându-se într-un solid rigid, cu o rezistență mecanică mare. Această transformare comportă două etape:

- **priza,** în care pasta trece din starea plastică în starea solidă dar fragilă, rezistența mecanică fiind mică;
- **faza de întărire**, în care rezistența mecanică a conglomeratului, numit piatră de ciment, crește, tinzând asimptotic spre o valoare maximă specifică liantului.

Priza cimentului amestecat cu apa este rezultatul unei serii de procese fizice și chimice:

- **Dispersarea în apă a granulelor de ciment (fig. 2. a);**
- **Procese de hidratare (de combinare cu apa) și de hidroliză (de descompunere) a componenților mineralogici, în urma cărora se formează compuși noi hidratați (hidrosilicați, hidroaluminați și hidroferiți de calciu, precum și hidroxid de calciu) cu structură de gel și cristalină.**

Reacțiile de hidratare şi de hidroliză care se produc în amestecul de ciment şi apă sunt:



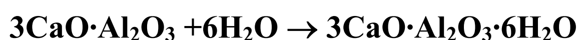
$$2CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O + (2-x)Ca(OH)_2$$

**gel** **cristale**



$$3CaO \cdot SiO_2 + mH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O + (3-x)Ca(OH)_2$$

**gel** **cristale**



$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

**cristale**



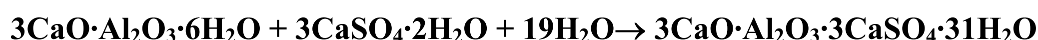
$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + nH_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot (n-7)H_2O$$

**cristale** **cristale** **gel**

**unde $x \leq 2$ şi $2,4 < p < 4$**

Cantitatea de hidroxid de calciu care se formează la hidroliza belitului este mult mai mică decât cea rezultată în urma reacției alitului.

În pasta de ciment se mai produc şi reacții secundare care influențează durabilitatea cimentului întărit. Astfel, gipsul adăugat la măcinarea clincherului reacționează cu o parte din hidroaluminatul de calciu, formând un produs cristalin cu structură complexă, sulfataluminat tricalcic hidratat. Acest compus împiedică cimentul Portland să facă priză rapidă cu apa. Reacția de formare a sulfataluminatului tricalcic hidratat este următoarea:



$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 19H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$$

Reacția se produce cu o mărire a volumului aparent de circa 3-4 ori, dar care nu este dăunătoare, dacă se produce în faza incipientă de hidratare, când cimentul încă nu a făcut priză. Din această cauză, cantitatea de gips de adaos se stabileşte în funcție de conținutul clincherului în $C_3A$.

De asemenea reacționează cu apa CaO şi MgO liberi, formându-se hidroxizii corespunzători. Prezența oxidului de calciu în clincher este consecința fie unui calcul greşit al compoziției amestecului brut, fie a unei arderi insuficiente. Oxidul de magneziu provine din calcare unde se găseşte în cantități mari. Hidratarea acestor oxizi realizându-se cu viteză mică şi cu mărire de volum, determină degradarea cimentului întărit prin expansiune. Din acest motiv, conținutul lor în ciment se limitează.

Viteza de reacție cu apa a diferiților componenți existenți în cimentul Portland este diferită: Imediat după amestecarea cu apa, trec în soluție compuşii cei mai solubili: CaO, aluminații de Ca şi gipsul. Soluția saturându-se în sulfat de calciu, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ va cristaliza la început. După consumarea gipsului, vor cristaliza hidroaluminații de calciu, care în final se transformă în $C_3AH_6$ cubic. Silicații, fiind mai greu solubili, interacționează mai lent cu apa (dintre aceştia cel mai uşor interacționează silicatul tricalcic).

Produsele rezultate la hidratarea cimentului au proprietăți foarte diferite. Astfel, hidrosilicații de calciu, care posedă o structură de gel, se caracterizează printr-o bună capacitate liantă şi printr-o creştere semnificativă a rezistenței mecanice în timp. În schimb, hidroaluminații de calciu, hidrosulfoaluminatul de calciu şi hidroxidul de calciu care se separă din soluție sub forma unor cristale mari, cu o suprafață specifică mică, au rezistențe mecanice mici şi efect liant scăzut. Cristalizând, însă în primele faze de hidratare ale cimentului, aceste produse armează pasta de ciment şi masa gelurilor de hidrosilicați, contribuind astfel la rigidizarea cimentului în perioada inițială de întărire.

- **Formarea peliculelor de geluri de hidrosilicați în jurul granulelor de ciment, care coexistă cu cristalele de hidrosulfoaluminați şi hidroaluminați de calciu, precum şi cu cele de hidroxid de calciu (fig. 2. b).**

Pelicula de geluri are grosimea dublă față de grosimea granulelor de ciment din care provine. Grosimea peliculelor de geluri din jurul granulelor de ciment creşte pe măsură ce hidratarea continuă, împiedicând difuziunea apei spre nucleul nehidratat. Hidratarea granulei de ciment continuă însă se producă pe seama apei libere şi a celei adsorbite din geluri.

Gelurile pierzând apa suferă o contracție, care conduce la fisurarea lor. Prin fisurile create, apa ajunge din nou în contact cu granulele, determinând continuarea hidratării. Continuarea hidratării granulelor determină creşterea volumului de geluri (implicit creşte grosimea peliculelor de geluri) şi substanțe cristaline.

- **Aderarea granulelor de ciment unele de altele, prin intermediul peliculelor de apă adsorbite, şi sechestrarea în masa structurii rezultate a substanțelor cristaline (fig. 2. c).**

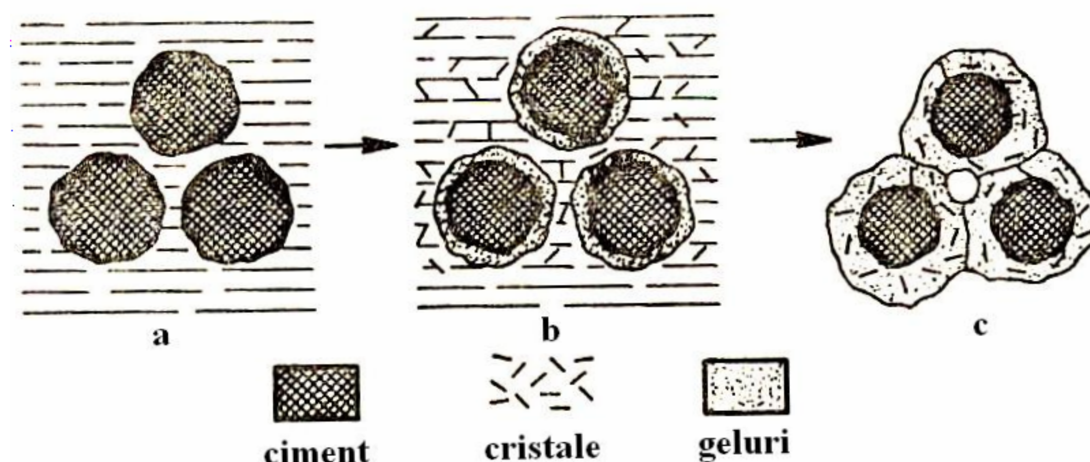



**Fig. 2. Procesele fizico-chimice care au loc la hidratarea cimentului**

Obținerea structurii din fig. 2. c marchează terminarea prizei. După priză urmează etapa de întărire propriu-zisă, care în cazul cimentului durează zeci de ani şi reprezintă consecința desfăşurării a două procese:

- uscarea gelurilor, prin deplasarea apei spre interiorul granulelor de ciment, acestea continuând să se hidrateze, şi spre exterior prin evaporare;
- recristalizarea gelurilor, ca urmare a *fenomenului de îmbătrânire*

Experiența a relevat faptul că , granulele de ciment nu se hidratează complet niciodată, ci numai pe o adâncime de câțiva microni, partea hidratată reprezentând 15% - 30% din volumul granulelor, în funcție de dimensiunile lor. Ca atare, în cimentul întărit alături de produşii cu structură de gel şi cristalină, rezultați din procesele de hidratare şi de hidroliză, se găsesc şi nuclee nehidratate de ciment.

Cimentul întărit mai conține:

- microfisuri, apărute din cauza contracției gelurilor;
- pori capilari (0,1 µm – 30 µm) rezultați în urma evaporării excesului de apă de amestecare;
- pori sferici cu diametrul de 50 µm – 2 mm, formați prin antrenarea aerului în timpul agitării;
- pori de gel (reprezintă spațiile dintre micele, care rămân libere după absorbția apei de către nucleele nehidratate), ce reprezintă 20% - 30% din volumul pietrei de ciment şi au mărimea de 15 Å – 1000 Å

În funcție de anumite cerințe de ordin practic, viteza procesului de priză poate fi crescută sau micşorată prin folosirea anumitor substanțe chimice, denumite *acceleratori de priză, respectiv întârzietori de priză* (tabelul 2).

**Tabelul 2. Acceleratori şi întârzietori de priză pentru ciment**

| | | |
|---|---|---|
| **Acceleratori** | *Substanțe anorganice* | HCl, $HNO_3$, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$,$CaCl_2$, $Na_2CO_3$, $NaNO_3$, NaF, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BaCl_2$, $KAl(SO_4)_2$, $Al_3(SO_4)_2$ |
| | *Substanțe organice* | formaldehidă, glicocol |
| **Întârzietori** | *Substanțe anorganice* | $H_2SO_4$, ZnO, $KMnO_4$, $CuCl_2$, $Na_2B_4O_7$ |
| | *Substanțe organice* | soluții de zahăr, acid oxalic, glicerină |